

Rec'd PCT/PTO 21 JUN 2005 142

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際公報

10/540142



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2005年1月6日 (06.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/000961 A1

(51) 国際特許分類7:

C08L 59/00

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/008074

(22) 国際出願日:

2004年6月3日 (03.06.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-158976 2003年6月4日 (04.06.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチックス株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目18番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 川口 邦明 (KAWAGUCHI, Kuniaki) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 古谷 聰, 外(FURUYA, Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: POLYACETAL RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアセタール樹脂組成物

(57) Abstract: A polyacetal resin composition containing a glass inorganic filler is disclosed which has achieved excellent mechanical strength by improving adhesion between the glass inorganic filler and the polyacetal resin. The polyacetal resin composition is obtained by blending 100 parts by weight of a polyacetal resin component (A) with 3-200 parts by weight of a glass inorganic filler (B). As the polyacetal resin component (A), 99.9-80 parts by weight of a polyacetal resin (A1) having 0-20 mmol/kg of hydroxyl group in the molecule is used in combination with 0.1-20 parts by weight of a modified polyacetal resin (A2) having 50-2,000 mmol/kg of hydroxyl group in the molecule.

(57) 要約: ガラス系無機充填材を含有するポリアセタール樹脂組成物において、ガラス系無機充填材とポリアセタール樹脂との密着性を改善し優れた機械的強度を達成する。ポリアセタール樹脂成分(A) 100重量部にガラス系無機充填材(B) 3~200重量部を配合してなるポリアセタール樹脂組成物において、該ポリアセタール樹脂成分(A)として、分子中に0~20mmol/kgの水酸基を有するポリアセタール樹脂(A1) 99.9~80重量部と分子中に50~2000mmol/kgの水酸基を有する変性ポリアセタール樹脂(A2) 0.1~20重量部とを併用する。

WO 2005/000961 A1

明細書

ポリアセタール樹脂組成物

発明の属する技術分野

本発明は、機械的特性の優れたポリアセタール樹脂組成物に関するものである。

従来の技術

ポリアセタール樹脂の機械的特性、例えば強度や剛性を向上させるために、ガラス系無機充填材などの強化材を配合することが知られている。

しかしながら、ポリアセタール樹脂は活性に乏しく、またガラス系無機充填材も活性に乏しいため、単にポリアセタール樹脂にガラス系無機充填材を配合し溶融混練しただけでは両者の密着性は不十分なものとなり、期待するほどの機械的特性の向上が得られない場合が多い。

そこで、ポリアセタール樹脂とガラス系無機充填材との密着性を向上させて機械的特性を改良するための各種の方法が提案されている。

例えば、ポリアセタール樹脂にガラス纖維とフェノキシ樹脂を配合すること（特開昭49-98458号公報（特許請求の範囲））、ポリアセタール樹脂にガラス纖維と過酸化物とシラン系カップリング剤を添加すること（特開昭60-219252号公報（特許請求の範囲））、ポリオキシメチレン（ポリアセタール樹脂）にポリウレタンエマルジョンでサイジングしたガラス纖維を配合すること、更にポリウレタンエマルジョンにシランカップリング剤を含有させること（特開昭61-236851号公報（特許請求の範囲第1～8項、第9～13項））、ポリオキシメチレン（ポリアセタール樹脂）に、好ましくはシランカップリング剤で表面処理したガラス纖維及びガラスフレークを配合すること（特開昭

62-91551号公報（特許請求の範囲第1、2項）、ポリアセタール樹脂にガラス系無機充填剤とホウ酸化合物を添加すること、更に該ガラス系無機充填剤を特定のシラン化合物で表面処理すること（特開平9-151298号公報（請求項1、請求項4））、ポリアセタール樹脂にガラス系無機充填材とヒドロキシカルボン酸化合物を添加すること、更に該ガラス系無機充填材を特定のシラン化合物で表面処理すること（特開2002-371168号公報（請求項1、請求項3））などが知られている。

発明の開示

しかしながら、これらの手法はいずれも、ガラス系無機充填材の化学的活性を高めるためには機能するものの、これだけでは化学的に不活性なポリアセタール樹脂との密着性を改善し優れた機械的強度を達成するためには必ずしも十分ではない。

本発明は、かかる課題を解決し、近年、ポリアセタール樹脂の利用分野の拡大に伴い要求されるより高度の機械的特性に応え得るポリアセタール樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明者らはかかる課題に鑑み、優れた機械的物性を持つ強化ポリアセタール樹脂組成物を得るべく鋭意研究を重ねた結果、ポリアセタール樹脂成分の1つとして特定の変性ポリアセタール樹脂を特定割合で配合することにより、かかる課題が顕著に改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、ポリアセタール樹脂成分（A）100重量部にガラス系無機充填材（B）3～200重量部を配合してなるポリアセタール樹脂組成物であって、該ポリアセタール樹脂成分（A）が、分子中に0～20mmol/kgの水酸基を有するポリアセタール樹脂（A1）99.9～80重量部と分子中に50～2000mmol/kgの水酸基を有する変性ポリアセタール樹脂（A2）0.1～20重量部とからなることを特徴

とするポリアセタール樹脂組成物に関するものである。

発明の詳細な説明

以下、本発明について詳細に説明する。本発明は、ガラス系無機充填材を配合して強化したポリアセタール樹脂組成物において、ポリアセタール樹脂成分

(A) として、分子中に 0~20mmol/kg の水酸基を有するポリアセタール樹脂

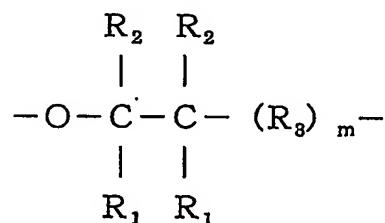
(A1) と分子中に 50~2000mmol/kg の水酸基を有する変性ポリアセタール樹脂

(A2) とを併用したものであることを特徴とする。

本発明に用いられるポリアセタール樹脂 (A1) はオキシメチレン基 ($-\text{CH}_2\text{O}-$) を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリオキシメチレンホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するコポリマー（ブロックコポリマーを含む）、ターポリマーの何れにてもよく、又分子が線状のみならず分岐、架橋構造を有するものであってもよい。

一般にホモポリマーは、無水ホルムアルデヒドの単独重合、もしくは一般式 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ [但し、n は 3 以上の整数] で表されるホルムアルデヒドの環状オリゴマー、特にホルムアルデヒドの環状三量体であるトリオキサンの重合により製造され、通常、重合体の末端キャップにより、熱分解に対して安定化されている。

コポリマーは、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 反復基約 85~99.9 モル%に、一般式：



（式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ水素、低級アルキルおよびハロゲン置換低級アルキル基よりなる群から選ばれ、又、 R_3 はメチレン、オキシメチレン、低級アル

キルおよびハロアルキル置換メチレン、ならびに低級アルキルおよびハロアルキル置換オキシメチレン基よりなる群から選ばれ、mは0～3の整数であり、各低級アルキル基は炭素数の1～2のものである)で示される基が15～0.1モル%散在してなる、重量平均分子量が5000以上の高分子化合物であり、一般的には、ホルムアルデヒド又は一般式 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ [但し、nは3以上の整数]で表されるホルムアルデヒドの環状オリゴマー、例えばトリオキサンと、環状エーテル及び環状ホルマールから選ばれる化合物とを共重合することによって製造され、通常、加水分解によって末端の不安定部分を除去して熱分解に対して安定化される。

共重合のための環状エーテル又は環状ホルマールとしては、例えばエチレンオキサイド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール等が用いられる。

又、上記成分の他に一般的には分子量を調整する成分が併用され、得られる重合体の分子量が調整される。分子量調整をする成分としては、不安定末端を形成することのない連鎖移動剤、即ち、メチラール、メトキシメチラール、ジメトキシメチラール、トリメトキシメチラール、オキシメチレンジ-n-ブチルエーテルの如きアルコキシ基を有する化合物の1種または2種以上が例示される。

又、ターポリマーは上記共重合において、更に単官能或いは多官能グリシジルエーテル化合物等を加えて重合することにより製造される。

従来より知られている上記の如きポリアセタール樹脂の製造において、反応に用いられるモノマー成分、コモノマー成分等に不純物として含まれる水分、メタノール等の作用により、ポリアタール樹脂の分子中に極微量の水酸基が導入される。従って、分子中に導入される水酸基の量を0～20mmol/kgとするためには、重合に供する成分(モノマー成分、コモノマー成分等)に含まれる水分の合計量、メタノールの合計量が、重合に供する成分全量に対して各々30ppm以下であることが必要であり、好ましくは各々が20ppm以下、特に好ましくは15ppm以下であ

る。

本発明で用いるポリアセタール樹脂（A1）は、このようにして調製され、分子中に導入された水酸基が0～20mmol/kgであるポリアセタール（共）重合体を対象とするものであり、一般に工業的に生産されているポリアセタール樹脂はこれに属する。

次に、本発明において用いられる変性ポリアセタール樹脂（A2）は、分子中に50～2000mmol/kgの水酸基を有するものであり、好ましくは70～500mmol/kgの水酸基を有するものである。また、変性ポリアセタール樹脂（A2）の重量平均分子量は1000～100000のものである。

ポリアセタール樹脂が有するかかる水酸基の定量は、例えば、特開2001-11143号公報に記載された方法によって行うことができる。

本発明において、前記ポリアセタール樹脂（A1）と併用する変性ポリアセタール樹脂として、水酸基の導入量が少ない変性ポリアセタール樹脂を用いた場合は、本発明の目的であるガラス系無機充填材を配合したポリアセタール樹脂組成物の機械的強度を十分に向上させることができず、逆に水酸基の導入量が過剰の変性ポリアセタール樹脂を用いた場合は、ポリアセタール樹脂組成物の熱安定性等が劣るものになるので、いずれも好ましくない。

本発明において、上記の如き水酸基を有する変性ポリアセタール樹脂（A2）は、前述したようなポリアセタール樹脂（A1）の製造において、更に水酸基を有する化合物を加え、水酸基を有する該化合物の存在下で（共）重合を行うか、あるいは、前記のようにして一旦得られたポリアセタール樹脂（A1）の末端に水酸基を有する化合物を反応させることにより得ることができるが、好ましいのは前者による調製方法である。

変性のため用いられる水酸基含有化合物の例としては、多価アルコール類、多価アルコール類の水酸基の一部がエステル化された化合物、多価アルコール類又

はそのエステルにアルキレンオキサイドを付加した化合物、水酸基を有するグリシジルエーテル類あるいはグリシジルエステル類、水酸基を有する環状アセタール類、水等が挙げられる。

本発明において用いられる変性ポリアセタール樹脂（A2）は、加水分解によって末端の不安定部分を除去しても、或いは、加水分解処理を行わずに直接使用することも可能である。

本発明において、ポリアセタール樹脂成分（A）を構成するポリアセタール樹脂（A1）と変性ポリアセタール樹脂（A2）の重量比は、 $A1/A2=99.9\sim80/0.1\sim20$ である。

変性ポリアセタール樹脂（A2）が 0.1 重量%未満、或いは、20 重量%を超える場合には、いずれも機械的物性の改善が不十分となる。ポリアセタール樹脂（A1）と変性ポリアセタール樹脂（A2）の一般的に好ましい割合は、 $A1/A2=99.5\sim90/0.5\sim10$ である。

また、本発明が目的とする機械的強度の向上を効率的に発現させるためには、変性ポリアセタール樹脂（A2）の変性度（水酸基の導入率）、ポリアセタール樹脂（A1）が有する水酸基量を基に A1/A2 の割合を調整するのが好ましい。

即ち、水酸基導入率の低い変性ポリアセタール樹脂（A2）を用いる場合はその混合割合を多くし、水酸基導入率の高い変性ポリアセタール樹脂（A2）を用いる場合はその混合割合を少なくするのが適切である。また、ポリアセタール樹脂（A1）の水酸基量が少ない場合は変性ポリアセタール樹脂（A2）の混合割合を多くし、ポリアセタール樹脂（A1）の水酸基量が多い場合は変性ポリアセタール樹脂（A2）の混合割合を少なくするのが適切である。

次に、本発明で用いられるガラス系無機充填材（B）としては、纖維状（ガラスファイバー）、粒状（ガラスピース）、粉状（ミルドガラスファイバー）、板状（ガラスフレーク）及び中空状（ガラスバルーン）の充填材が挙げられ、その

粒径、纖維長等に特に制限はなく、公知の何れのものも使用できる。

本発明においては、目的に応じてこれらの充填材から選択した1種又は2種以上を混合して使用することができる。

また、本発明において、これらのガラス系無機充填材は未処理のものでも使用できるが、シラン系、或いは、チタネート系カップリング剤等の表面処理剤で表面処理を施されている無機充填材を使用する方が好ましい。

シラン系カップリング剤としては、例えばビニルアルコキシシラン、エポキシアルコキシシラン、アミノアルコキシシラン、メルカプトアルコキシシラン、アリルアルコキシシラン等が挙げられる。

ビニルアルコキシシランとしては、例えばビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン等が挙げられる。

エポキシアルコキシシランとしては、例えば γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

アミノアルコキシシランとしては、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

メルカプトアルコキシシランとしては、例えば、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

アリルアルコキシシランとしては、例えば γ -ジアリルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アリルチオプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

また、チタネート系表面処理剤としては、例えば、チタニウム-i-プロポキ

シオクチレングリコレート、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン等が挙げられる。

表面処理剤の使用量は、無機充填材100重量部に対して0.01～20重量部、好ましくは0.05～10重量部、特に好ましくは0.05～5重量部である。

又、ガラス系無機充填材(B)がガラスファイバーの場合においては、更にサイズ剤として、ポリマーバインダー、接着促進剤、他の助剤などを使用しているものが好適に使用される。ポリマーバインダーとしては、一般に有機系の材料、例えば水分散性／水溶性の酢酸ポリビニル、ポリエステル、エポキシド、ポリウレタン、ポリアクリレートまたはポリオレフィン樹脂、それらの混合物など、従来公知のものが好適に使用される。

本発明において、ガラス系無機充填材(B)の配合量は、ポリアセタール樹脂成分(A)100重量部に対して3～200重量部、好ましくは5～150重量部、特に好ましくは10～100重量部である。3重量部未満では機械的物性の改善が不十分であり、200重量部を越えると成形加工が困難になる。

本発明のポリアセタール樹脂組成物には、更に公知の各種安定剤・添加剤を配合し得る。安定剤としては、ヒンダートフェノール系化合物、メラミン、グアニン、ヒドラジド、尿素等の窒素含有化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の水酸化物、無機塩、カルボン酸塩等のいずれか1種または2種以上を挙げることができる。又、本発明で用いられる添加剤としては、熱可塑性樹脂に対する一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤のいずれか1種または2種以上を挙げることができる。

又、本発明の目的とする成形品の性能を大幅に低下させないような範囲であるならば、ガラス系無機充填材以外の公知の無機、有機、及び金属等の纖維状、板状、粉粒状等の充填剤を1種又は2種以上複合させて配合することも可能である。

このような充填剤の例としては、タルク、マイカ、ウォラストナイト、炭素繊維等が挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

又、本発明のポリアセタール樹脂組成物には、例えば、特開平9-151298号公報に記載のホウ酸化合物の添加、特開2002-371168号公報に記載のヒドロキシカルボン酸化合物の添加、又、従来公知の有機酸や無機酸の添加等を、併せて実施することもでき、更なる機械的物性の改善を図ることも可能である。

本発明の組成物の調製法は特に制限がなく、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられている公知の設備と方法により容易に調製される。例えば、i) 各成分を混合した後、押出機により練込押出してペレットを調製し、かかる後に成形する方法、ii) いったん組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形に供し、成形後に目的組成の成形品を得る方法、iii) 成形機に各成分の1又は2種以上を直接仕込む方法等、何れも使用できる。また、樹脂成分の一部を細かい粉体としてこれ以外の成分と混合し添加することは、これらの成分の均一配合を行う上で好ましい方法である。

また、本発明に係る樹脂組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形、真空成形、吹込成形、発泡成形の何れによっても成形可能である。

実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[ポリアセタール樹脂(A1)の調製]

トリオキサン(水分含有量10ppm)96mol%と1,3-ジオキソラン(水分含有量10ppm)4mol%の混合物に、分子量調整剤としてメチラール1250ppm(全モノマーに対し)を添加し、反応開始触媒として三フッ化ホウ素(BF_3)20ppm(全モノ

マーに対し)を加えて重合を行った。得られた重合体は、トリエチルアミンを0.05重量%含有する水溶液に導入することにより触媒の失活化を行い、更に、分離、洗浄、乾燥を行って粗ポリアセタール樹脂を得た。

次いで、得られた粗ポリアセタール樹脂100重量部に対して、トリエチルアミン5重量%水溶液を3重量部、メラミン0.15重量部、ペンタエリスリチルートラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (Irganox 1010、チバガイギー社製) 0.3重量部を添加し、2軸押出機にて、200°Cで溶融混練することにより不安定部分の除去及び安定剤により安定化を行い、ペレット状のポリアセタール樹脂を得た。得られたポリアセタール樹脂はメルトイインデックス(MI) 27.0g/10min、重量平均分子量51000、水酸基含有量5mmol/kgのコポリマーであった。

[変性ポリアセタール樹脂(A2-1)の調製]

トリオキサンと1,3-ジオキソランの混合物に水800ppm(全モノマーに対し)を添加した以外は、上記ポリアセタール樹脂(A1)と同様の方法で変性ポリアセタール樹脂を調製し、触媒の失活化を行った。溶融混練処理は行わなかった。得られた変性ポリアセタール樹脂は、重量平均分子量22700で100mmol/kgの水酸基を有するものであった。

[変性ポリアセタール樹脂(A2-2)の調製]

トリオキサンと1,3-ジオキソランの混合物にエチレングリコール4200ppm(全モノマーに対し)を添加した以外は、上記ポリアセタール樹脂(A1)と同様の方法で変性ポリアセタール樹脂を調製し、触媒の失活化を行った。溶融混練処理は行わなかった。得られた変性ポリアセタール樹脂は、重量平均分子量15600で150mmol/kgの水酸基を有するものであった。

実施例1~6、比較例1~3

ポリアセタール樹脂(A1)、変性ポリアセタール樹脂(A2-1又はA2-2)、

及び以下に示す各種のガラスファイバー（B－1～3）を、表1に示す割合で配合し、シリンダー温度200℃の押出機で溶融混練してペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を成形し、以下に示す評価法にて物性評価を行った。結果を表1に示す。

一方、比較のため、変性ポリアセタール（A2）を添加しない場合についても同様にしてペレット状の組成物を調製し、物性評価を行った。結果を表1に併せて示す。

＜引張強度及び伸び＞

ISO 3167に準じた引張り試験片を温度23℃、湿度50%の条件下に48時間放置し、ISO 527に準じて測定した。

＜使用したガラス系無機充填材＞

B－1：γ-アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理したガラスファイバー

B－2：チタニウム-i-プロポキシオクチレングリコレートで表面処理したガラスファイバー

B－3：B－1に更にエポキシドをポリマーバインダーとして処理したガラスファイバー

表1

	樹脂組成				物性評価結果	
	(A1) ポリアセタール樹脂	(A2) 変性ポリアセタール樹脂	(B) ガラス系無機充填材	重量部	引張強度 (MPa)	引張伸び (%)
重量部	種類	重量部	種類	重量部	(MPa)	(%)
実施例 1	99	A2-1	1	B-1	35	135
実施例 2	98	A2-1	2	B-1	35	142
実施例 3	95	A2-1	5	B-1	35	145
実施例 4	98	A2-2	2	B-1	35	145
実施例 5	98	A2-1	2	B-2	35	145
実施例 6	98	A2-1	2	B-3	35	130
比較例 1	100	-	-	B-1	35	148
比較例 2	100	-	-	B-2	35	112
比較例 3	100	-	-	B-3	35	110
					118	2.0

実施例 7～11、比較例 4～8

ポリアセタール樹脂（A1）、変性ポリアセタール樹脂（A2-1）、及び以下に示す各種のガラスビーズ（B-4～8）を、表2に示す割合で配合し、シリンダー温度200℃の押出機で溶融混練してペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を成形し、物性評価を行った。結果を表2に示す。

一方、比較のため、変性ポリアセタール（A2）を添加しない場合についても同様にしてペレット状の組成物を調製し、物性評価を行った。結果を表2に併せて示す。

<使用したガラス系無機充填材>

B-4：表面処理剤無使用のガラスビーズ

B-5： γ -アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理したガラスビーズ

B-6：ビニルトリエトキシシランで表面処理したガラスビーズ

B-7： γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランで表面処理したガラスビーズ

B-8：チタニウム-i-プロポキシオクチレングリコレートで表面処理したガラスビーズ

表2

	樹脂組成				物性評価結果	
	(A1) ポリアセタール樹脂	(A2) 変性ポリアセタール	(B) ガラス系無機充填材	重量部	引張強度 (MPa)	引張伸び (%)
重量部	種類	重量部	種類	重量部	(MPa)	(%)
実施例 7	98	A2-1	2	B-4	35	61
実施例 8	98	A2-1	2	B-5	35	64
実施例 9	98	A2-1	2	B-6	35	62
実施例 10	98	A2-1	2	B-7	35	63
実施例 11	98	A2-1	2	B-8	35	64
比較例 4	100	-	-	B-4	35	45
比較例 5	100	-	-	B-5	35	47
比較例 6	100	-	-	B-6	35	48
比較例 7	100	-	-	B-7	35	48
比較例 8	100	-	-	B-8	35	46

実施例 12～13、比較例 9～10

ポリアセタール樹脂（A1）、変性ポリアセタール樹脂（A2-1）、及び以下に示す各種のミルドガラスファイバー（B-9～10）を、表3に示す割合で配合し、シリンダー温度200℃の押出機で溶融混練してペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を成形し、物性評価を行った。結果を表3に示す。

一方、比較のため、変性ポリアセタール（A2）を添加しない場合についても同様にしてペレット状の組成物を調製し、物性評価を行った。結果を表3に併せて示す。

<使用したガラス系無機充填材>

B-9：表面処理剤無使用のミルドガラスファイバー

B-10：γ-アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理したミルドガラスファイバー

表 3

	樹脂組成				物性評価結果	
	(A1) ポリアセタール樹脂	(A2) 変性ポリアセタール樹脂	(B) ガラス系無機充填材	重量部	引張強度 (MPa)	引張伸び (%)
重量部	種類	重量部	種類	重量部		
実施例 12	98	A2-1	2	B-9	30	59
実施例 13	98	A2-1	2	B-10	30	61
比較例 9	100	-	-	B-9	30	45
比較例 10	100	-	-	B-10	30	47
						12

実施例 14、比較例 11

ポリアセタール樹脂（A1）、変性ポリアセタール樹脂（A2-1）、及び以下に示すガラスフレーク（B-11）を、表4に示す割合で配合し、シリンダー温度200°Cの押出機で溶融混練してペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を成形し、物性評価を行った。結果を表4に示す。

一方、比較のため、変性ポリアセタール（A2）を添加しない場合についても同様にしてペレット状の組成物を調製し、物性評価を行った。結果を表4に併せて示す。

<使用したガラス系無機充填材>

B-11：γ-アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理したガラスフレーク

表 4

		樹脂組成			物性評価結果		
		(A1) ポリアセタール樹脂	(A2) 羧性ポリアセタール	(B) カラス系無機充填材	引張強度	引張伸び	
	重量部	種類	重量部	種類	重量部	(MPa)	(%)
実施例 14	98	A2-1	2	B-11	35	70	4.7
比較例 11	100	-	-	B-11	35	59	3.7

請求の範囲

1. ポリアセタール樹脂成分（A）100重量部にガラス系無機充填材（B）3～200重量部を配合してなるポリアセタール樹脂組成物であって、該ポリアセタール樹脂成分（A）が、分子中に0～20mmol/kgの水酸基を有するポリアセタール樹脂（A1）99.9～80重量部と分子中に50～2000mmol/kgの水酸基を有する変性ポリアセタール樹脂（A2）0.1～20重量部とからなることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。
2. ポリアセタール樹脂（A1）が、ホルムアルデヒド又は一般式 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 〔但し、nは3以上の整数〕で表されるホルムアルデヒドの環状オリゴマーを単独重合するか、あるいは、ホルムアルデヒド又は一般式 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 〔但し、nは3以上の整数〕で表されるホルムアルデヒドの環状オリゴマーと環状エーテル及び環状ホルマールから選ばれる化合物とを共重合することによって得られる
(共) 重合体である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。
3. 変性ポリアセタール樹脂（A2）が、水酸基を有する化合物の存在下で、ホルムアルデヒド又は一般式 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 〔但し、nは3以上の整数〕で表されるホルムアルデヒドの環状オリゴマーを単独重合するか、あるいは、ホルムアルデヒド又は一般式 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 〔但し、nは3以上の整数〕で表されるホルムアルデヒドの環状オリゴマーと環状エーテル及び環状ホルマールから選ばれる化合物とを共重合することによって得られる (共) 重合体である請求項1又は2記載のポリアセタール樹脂組成物。
4. 水酸基を有する化合物が、水及び多価アルコールから選ばれたものである請求項3記載のポリアセタール樹脂組成物。
5. ガラス系無機充填材（B）が、ガラスファイバー、ガラスピーズ、ミルドガラスファイバー及びガラスフレークから選ばれた少なくとも1種である請求項

1 または 2 記載のポリアセタール樹脂組成物。

6. ガラス系無機充填材（B）が、シラン系カップリング剤及びチタネート系カップリング剤から選ばれた少なくとも 1 種で表面処理されたものである請求項 1 または 2 記載のポリアセタール樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L59/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L59/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-259290 A (Polyplastics Co., Ltd.), 29 September, 1998 (29.09.98), Claims; Par. Nos. [0004], [0019] (Family: none)	1-6
A	JP 2001-158850 A (Polyplastics Co., Ltd.), 12 June, 2001 (12.06.01), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 11-92677 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 06 April, 1999 (06.04.99), Claims; Par. Nos. [0012], [0014] (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 September, 2004 (07.09.04)Date of mailing of the international search report
21 September, 2004 (21.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08L59/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08L59/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-259290 A (ポリプラスチックス株式会社) 1998. 09. 29、特許請求の範囲、【0004】、【0019】、(ファミリーなし)	1-6
A	JP 2001-158850 A (ポリプラスチックス株式会社)、2001. 06. 12、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-92677 A (株式会社豊田中央研究所) 1999. 04. 06、特許請求の範囲、【0012】、【001	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.09.2004

国際調査報告の発送日

21.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

佐藤 邦彦

4J 8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
	4】、(ファミリーなし)	